



PATENT
89227.0005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

FUJIHARA, et al.

Serial No: 10/667,134

Filed: September 19, 2003

For: Polyimide Film and Laminate
Having Metal Layer and Same

Art Unit: Not Assigned

Examiner: Not Assigned

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of Japanese patent application No. 2002-280018, which was filed September 25, 2002; Japanese patent application No. 2002-283941, which was filed September 27, 2002; and Japanese patent application No. 2002-370978, which was filed December 20, 2002, from which priority is claimed under 35 U.S.C. § 119 and Rule 55.

Acknowledgment of the priority document(s) is respectfully requested to ensure that the subject information appears on the printed patent.

Respectfully submitted,

HOGAN & HARTSON L.L.P.

Date: October 24, 2003

By:

Dariush G. Adli
Registration No. 51,386
Attorney for Applicant(s)

500 South Grand Avenue, Suite 1900
Los Angeles, California 90071
Telephone: 213-337-6700
Facsimile: 213-337-6701

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to:

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450, on

October 24, 2003

Date of Deposit

Shingale Ferguson

Name

October 24, 2003

Signature

Date

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 9 月 2 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 8 3 9 4 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 8 3 9 4 1]

出 願 人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

2 0 0 3 年 8 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 5 1 8 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 SGA-4087

【提出日】 平成14年 9月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/25

【発明者】

 【住所又は居所】 大津市比叡辻 1 - 2 5 - 1

 【氏名】 藤原 寛

【発明者】

 【住所又は居所】 大津市比叡辻 2 - 1 - 2

 【氏名】 小野 和宏

【発明者】

 【住所又は居所】 大津市雄琴北 2 - 2 3 - 6

 【氏名】 赤堀 廉一

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

 【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005027

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

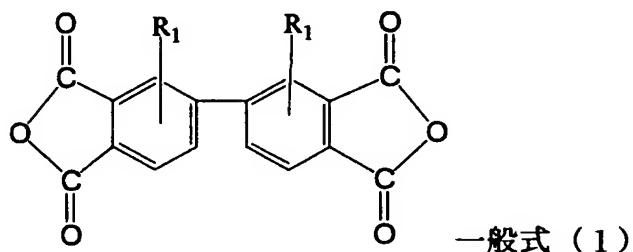
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリイミドフィルム及び該ポリイミドフィルムを用いた金属積層板

【特許請求の範囲】

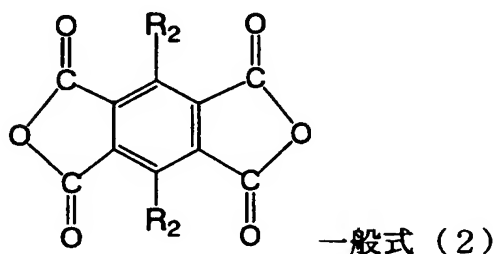
【請求項 1】 一般式 (1) で表されるビフェニルテトラカルボン酸類および一般式 (2) で表されるピロメリット酸二無水物類を必須成分とする酸二無水物成分と、ジアミン成分を共重合してなるポリイミドフィルムであって、1N 水酸化カリウム溶液でのエッチング速度が $0.1 \mu\text{m}/\text{分}$ (片面) 以上であることを特徴とするポリイミドフィルム。

【化 1】



(式中の R_1 は同一または異なって H 、 CH_3 、 Cl 、 Br 、 F 、及び CH_3O からなる群より選択される何れかの 1 つの基である)

【化 2】



(式中の R_2 は同一または異なって H 、 CH_3 、 Cl 、 Br 、 F 、及び CH_3O からなる群より選択される何れかの 1 つの基である)

【請求項 2】 ジアミン成分として一般式 (3) で表されるパラフェニレンジアミン類および／または一般式 (5) で表されるジアミノジフェニルエーテル類を共重合してなる請求項 1 記載のポリイミドフィルム。

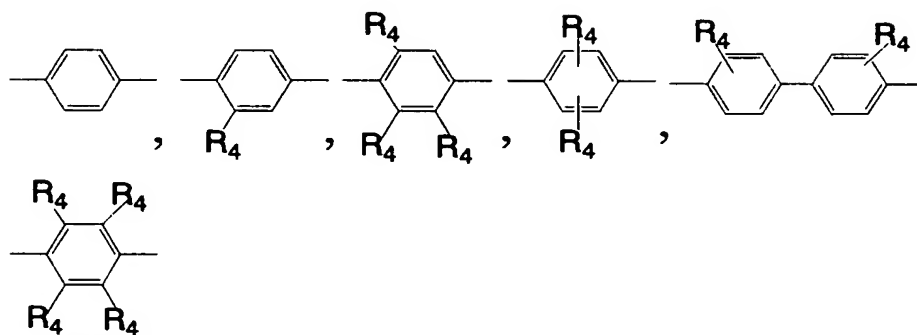
【化 3】



一般式 (3)

(式中の R_3 は、

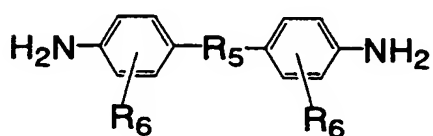
【化 4】



一般式群 (4)

で表される 2 価の芳香族基からなる群から選択される基であり、式中の R_4 は同一または異なって H —、 CH_3 —、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SO}_4$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CO-NH}_2$ 、 Cl —、 Br —、 F —、及び CH_3O —からなる群より選択される何れかの 1 つの基である)

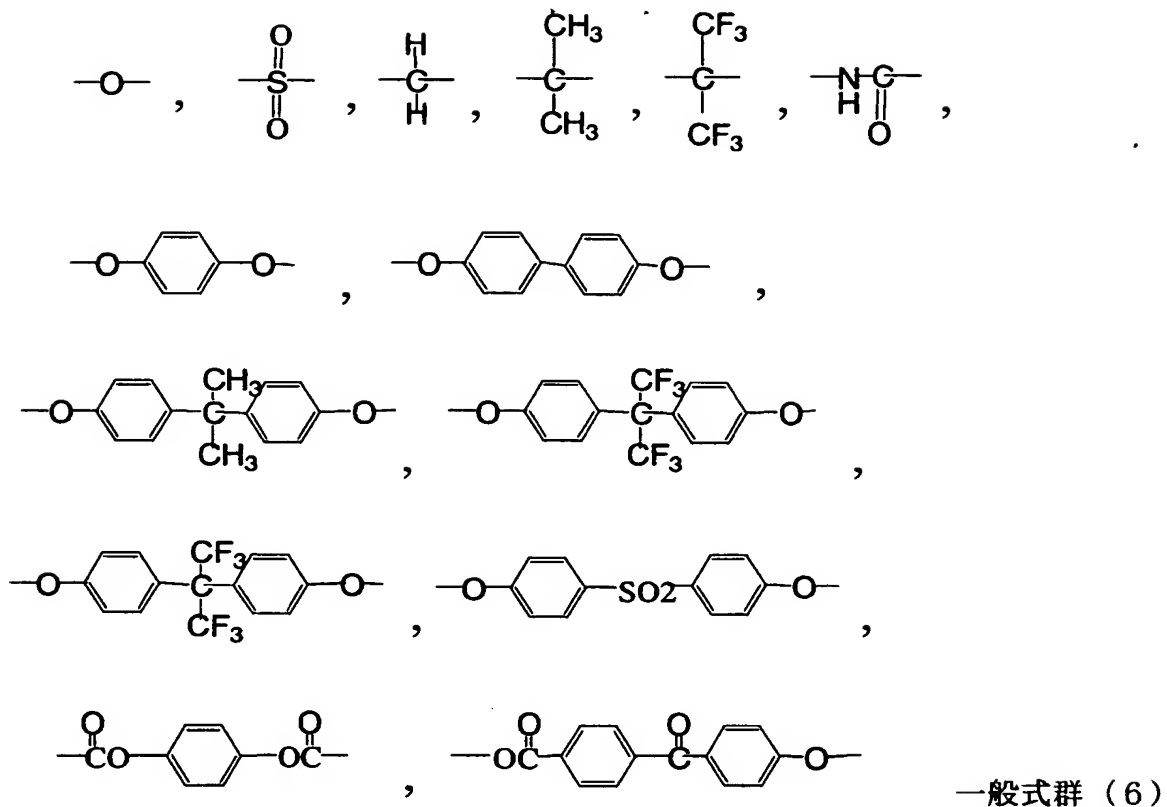
【化 5】



一般式 (5)

(式中の R_5 は、

【化 6】



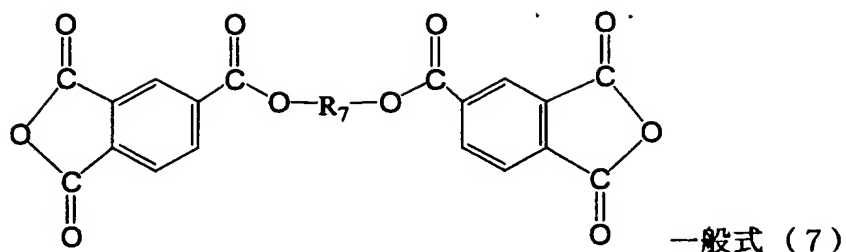
で表される 2 価の有機基からなる群から選択される基であり、式中の R_6 は同一または異なって、 $H-$ 、 CH_3- 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_4$ 、 $-COOH$ 、 $-CO-NH_2$ 、 $Cl-$ 、 $Br-$ 、 $F-$ 、及び CH_3O- からなる群より選択される 1 つの基である。)

【請求項 3】全酸二無水物成分中、ビフェニルテトラカルボン酸類を 0.1～50 モル%、ピロメリット酸二無水物類を 30～99.9 モル% の割合で含む酸二無水物成分を共重合してなる請求項 1 または 2 記載のポリイミドフィルム。

【請求項 4】パラフェニレンジアミン類を 15～85 モル%、ジアミノジフェニルエーテル類を 15～85 モル% の割合で含むジアミン成分を共重合してなる請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム。

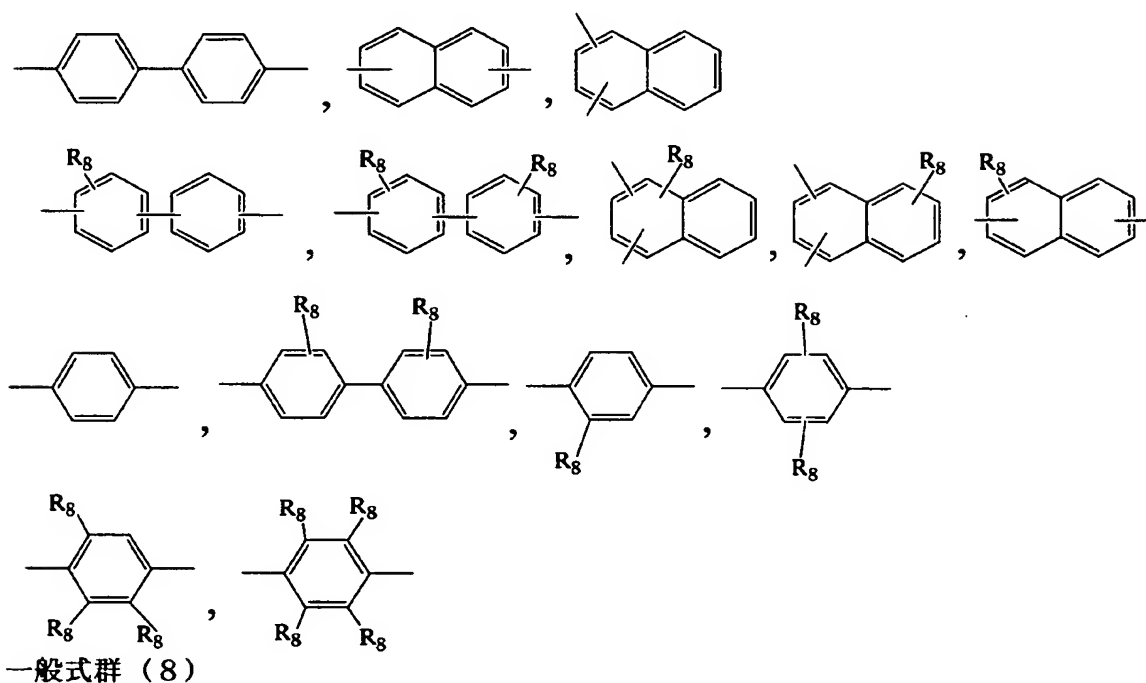
【請求項 5】前記酸二無水物成分が、さらに一般式 (7) で表されるビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) 類を有する酸二無水物成分を含む請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム。

【化7】



(式中の R₇は、

【化8】



で表される2価の有機基からなる群から選択される基であり、式中の R₈は同一または異なって、-H、-OH、-CH₃、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂からなる群より選択される1つの基である。)

【請求項6】前記ビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)類を10～50モル%含有する請求項5記載のポリイミドフィルム。

【請求項7】温度150℃、湿度100%Rh、4気圧の環境下にて48時間処理後のフィルムの引き裂き伝播抵抗の保持率が50%以上である請求項1～6のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム。

【請求項8】請求項1から7のいずれか一項に記載のポリイミドフィルムを有す

る金属積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリエッチング性の優れ、かつフィルムの耐環境安定性にも優れるポリイミドフィルムに関する。さらに詳しくは、金属を直接形成した場合のピール強度が高く、エージング試験後のピール強度の保持率が高いポリイミドフィルムに関し、フレキシブルプリント基板、COF用ベースフィルム、TABテープあるいは高密度記録媒体用ベースフィルム等の電子材料に好適に用いることができるポリイミドフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、耐熱性や電気絶縁性等の、各種の優れた特性を有するポリイミド樹脂は、エレクトロニクス分野において広く用いられている。例えば、フレキシブルプリント基板、TABテープあるいは高密度記録媒体用ベースフィルム等に用いられている。なお、ポリイミド樹脂は、フィルム体以外には、コンポジット体、コーティング剤等の各種形態で用いられているが、フィルム体においては、その単体としての形態のみならず、フィルムの表面に、銅箔を接着剤で接着したり或いは銅のスパッタリングー銅電解メッキを施したり、更には、銅箔上にポリイミド樹脂をキャスト若しくはコーティングするといった積層体の形態としても広く用いられてきた。

【0003】

しかし、近年の電子材料や機器の進捗に伴い、用いられるポリイミドフィルムには、耐熱性、絶縁性、耐溶剤性等の基本的な特徴だけではなく、より複雑な多くの特徴が要求されるようになった。

【0004】

その一つとして、ポリイミドフィルムの使用されうる環境が、より過酷な条件、例えば、高温・多湿な環境に暴露される自動車内部の回路基板、自動車内部の配線被覆用途や、航空機内部の温度差の激しい部位に用いられる配線被覆用途な

どが想定されることから、フィルム本体の高い耐環境安定性が要求されるものと考えられる。ここでいう耐環境安定性とは例えば高温、低温両方の熱に対する安定性、高温高湿状態での安定性についてである。

【0005】

一方、近年の、微細パターンを有する例えばフレキシブル配線板のような金属積層配線板には、ポリイミドフィルム表面に微細な金属配線層を形成するだけでなく、ポリイミドフィルム自体に微細な加工が施されるようになってきた。そのために、ポリイミドフィルム自体も、微細加工に適したポリイミドフィルムであることが望まれてきた。

【0006】

ポリイミドフィルムの微細加工方法として、例えば、打ち抜き加工、プラズマエッチング加工、レーザー切断加工、アルカリエッチング加工等の種々の方法があるが、コスト・設備の容易さ、および加工の容易さから、アルカリエッチング溶液によるポリイミドフィルムのアルカリエッチング加工が注目されるようになってきている。

【0007】

これまで、ポリイミドフィルムはアルカリエッチング溶液への溶解速度の遅いものが多く、そのために、アルカリエッチング液を変更してエッチング速度の遅いポリイミドフィルムのエッチング効率を向上させてエッチング加工を容易にする検討はこれまで行われている。そして、アルカリエッチング速度を向上するために特殊なアルカリエッチング液を用いたエッチングの検討がなされている。（例えば特許文献1～2参照）しかし、ポリイミドフィルム自体の検討はなされておらず特に、ポリイミドフィルムを例えば1Nの水酸化カリウム溶液のようなアルカリ濃度の低いアルカリエッチング液でのアルカリエッチング速度を向上させたポリイミドフィルムの検討は行われていない。

【0008】

一方、特許文献3にはビフェニルテトラカルボン酸二無水物とピロメリット酸二無水物を用いたポリイミドフィルムについての報告があり、アルカリエッチング性についても評価されているものの、アルカリエッチング性は必ずしも充分で

はない。すなわちアルカリ溶液の低いエッチング液でのアルカリエッチング速度が遅く、アルカリエッチング液をポリイミドフィルムに対して選択する必要がある。また、フィルムが膨潤することでフィルム膜厚が厚くなる等の問題があった。

【0009】

【特許文献1】

特開平5-202206号（段落番号0011、）

【0010】

【特許文献2】

特開平10-97081号（段落番号0016～0021、0025～0033）

【0011】

【特許文献3】

特開平5-78503号（実施例、表2）

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

ポリイミドフィルムそのもののアルカリエッチング性を向上させることによって、アルカリエッチング液を選ばないポリイミドフィルムを得ることを目的とする。

【0013】

さらに、本発明者らは、アルカリエッチング性の良いフィルムと、フィルムの耐環境安定性の相関について検討したところ、アルカリエッチング速度の優れたポリイミドフィルムでは耐環境安定性が低下する傾向があり、耐環境安定性に優れたポリイミドフィルムはアルカリエッチングが阻害されてしまうという課題があることを見出した。

そこで、アルカリエッチング速度の早いポリイミドフィルムであるにもかかわらず、フィルムそのものに十分な長期にわたる耐環境安定性があるフィルムを提供することを目的とする。

【0014】

さらには、直接金属を形成した場合のピール強度が高く、エージング処理試験後のピール強度の保持率が高いポリイミドフィルムおよび、それを用いた金属積層板を提供することも目的とする。

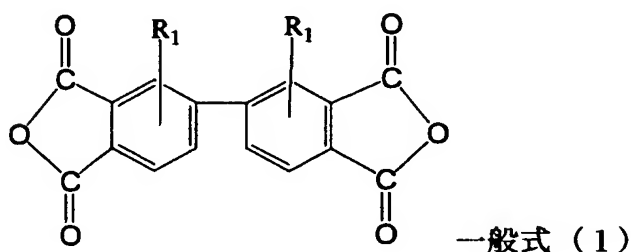
【0015】

【課題を解決する為の手段】

1) 一般式(1)で表されるビフェニルテトラカルボン酸類および一般式(2)で表されるピロメリット酸二無水物類を必須成分とする酸二無水物成分とジアミン成分を共重合してなるポリイミドフィルムであって、1N水酸化カリウム溶液中でのエッチング速度が $0.1\mu\text{m}/\text{分}$ (片面)以上であることを特徴とするポリイミドフィルム。

【0016】

【化9】

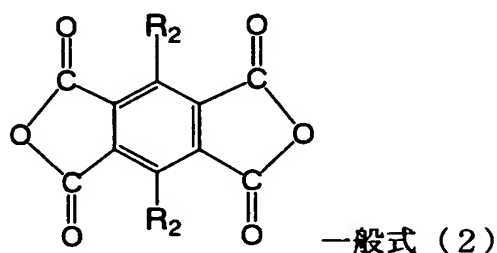


【0017】

(式中の R_1 は同一または異なってH-, CH_3 -, Cl -, Br -, F -, 及び CH_3O -からなる群より選択される何れかの1つの基である)

【0018】

【化10】



【0019】

(式中の R_2 は同一または異なってH-, CH_3 -, Cl -, Br -, F -, 及び

CH₃O-からなる群より選択される何れかの1つの基である)

2) ジアミン成分として一般式(3)で表されるパラフェニレンジアミン類および/または一般式(5)で表されるジアミノジフェニルエーテル類を共重合してなる1)記載のポリイミドフィルム。

【0020】

【化11】



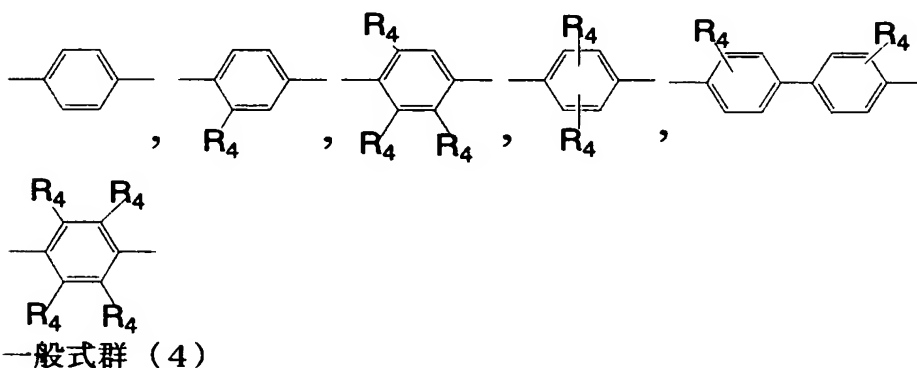
一般式(3)

【0021】

(式中のR₃は、

【0022】

【化12】

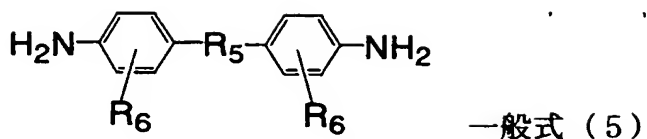


【0023】

で表される2価の芳香族基からなる群から選択される基であり、式中のR₄は同一または異なってH-, CH₃-, -OH-, -CF₃-, -SO₄-, -COOH-, -CO-NH₂-, Cl-, Br-, F-, 及びCH₃O-からなる群より選択される何れかの1つの基である)

【0024】

【化13】

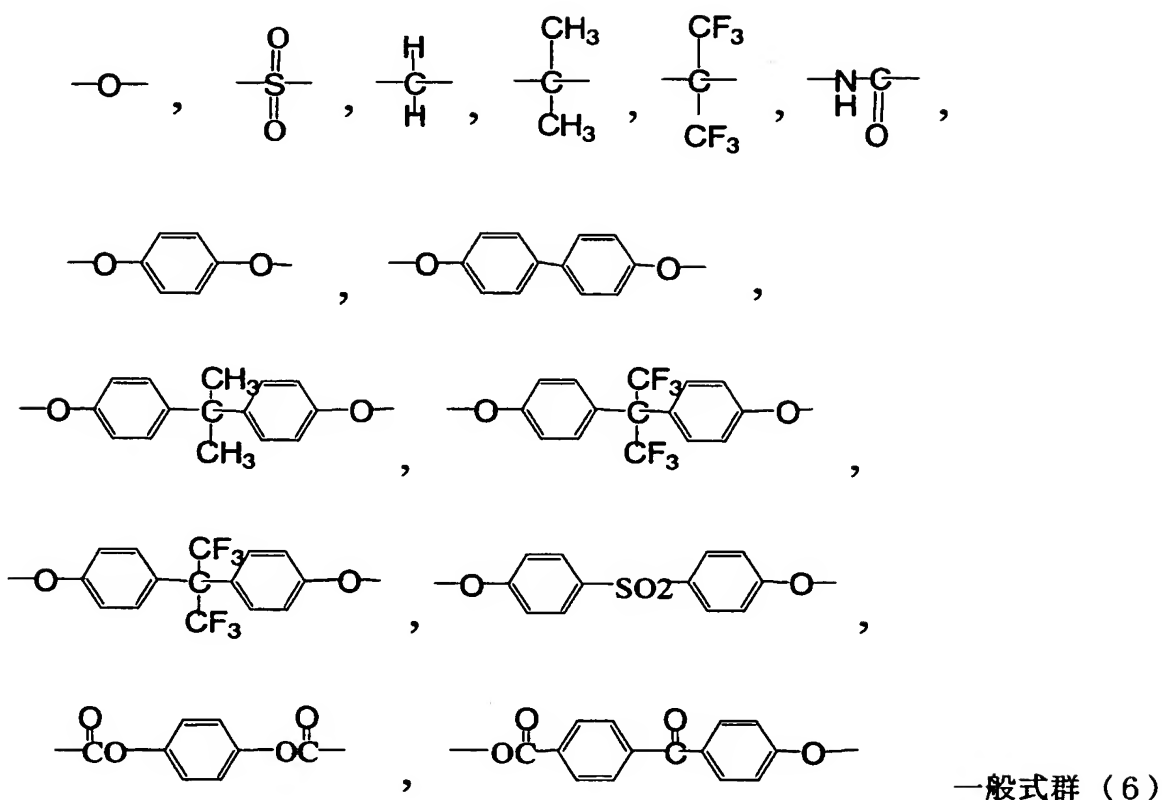


【0025】

(式中の R₅は、

【0026】

【化14】



【0027】

で表される2価の有機基からなる群から選択される基であり、式中の R₆は同一または異なって、H-、CH₃-、-OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、Cl-、Br-、F-、及びCH₃O-からなる群より選択される1つの基である。)

3) 全酸二無水物成分中、ビフェニルテトラカルボン酸類を0.1～50モル%、ピロメリット酸二無水物類を30～99.9モル%の割合で含む酸二無水物成

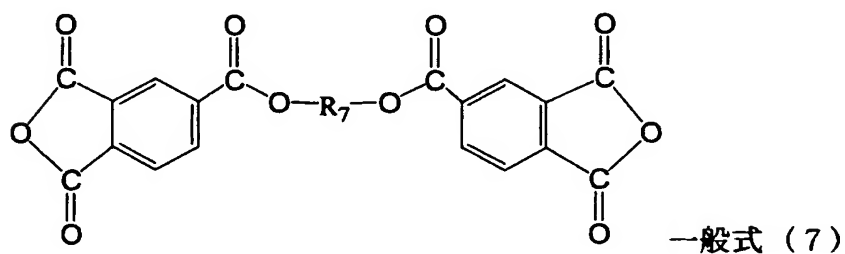
分を共重合してなる 1) または 2) 記載のポリイミドフィルム。

4) パラフェニレンジアミン類を 15～85モル%、ジアミノジフェニルエーテル類を 15～85モル%の割合で含むジアミン成分を共重合してなる 1)～3) のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム。

5) 前記酸二無水物成分が、さらに一般式 (7) で表されるビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) 類を有する酸二無水物成分を含む 1)～4) のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム。

【0028】

【化15】

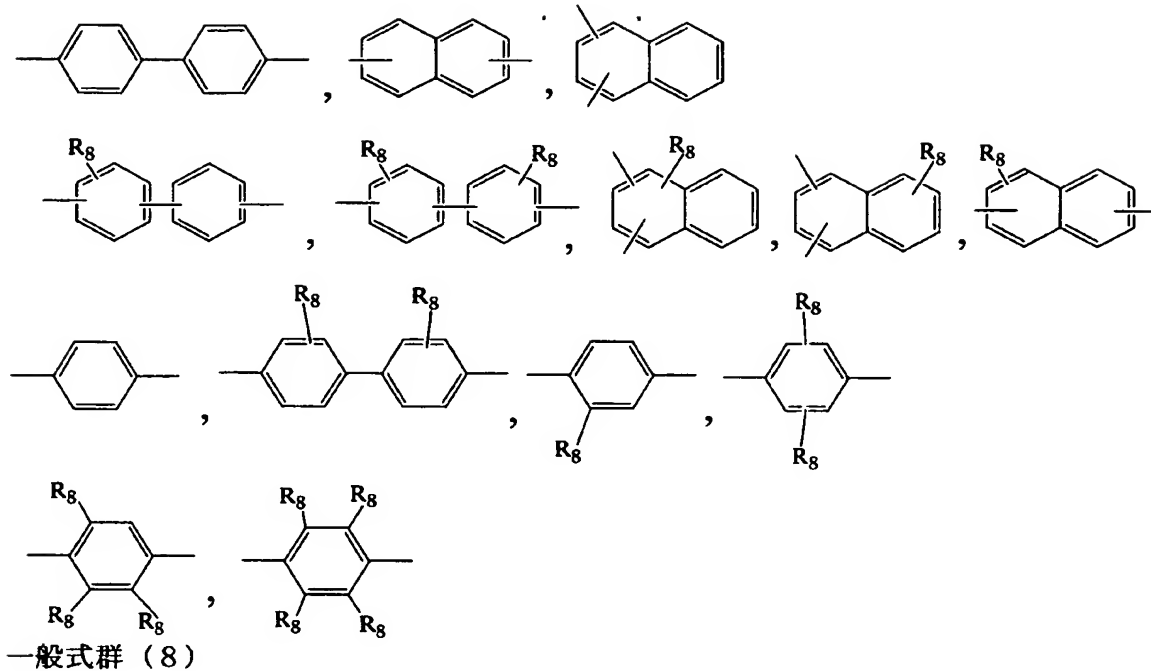


【0029】

(式中の R₇は、

【0030】

【化16】



【0031】

で表される2価の有機基からなる群から選択される基であり、式中のR₈は同一または異なって、-H, -OH, -CH₃, -CF₃, -SO₄, -COOH, -CO-NH₂からなる群より選択される1つの基である。)

6) 前記ビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)類を10～50モル%含有する5)記載のポリイミドフィルム。

7) 温度150℃、湿度100%Rh、4気圧の環境下にて48時間処理後のフィルムの引き裂き伝播抵抗の保持率が50%以上である1)～6)のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム。

8) 1)～7)のいずれか一項に記載のポリイミドフィルムを有する金属積層板。

【0032】

【発明の実施の形態】

本発明に係るポリイミドフィルムの要旨とするところは、ビフェニルテトラカルボン酸類およびピロメリット酸二無水物類を必須成分とする酸二無水物成分とジアミン成分を共重合してなるポリイミドフィルムであって、1N水酸化カリウ

ム溶液でのエッチング速度が $0.1\mu\text{m}/\text{分}$ （片面）以上であるポリイミドフィルムである。

【0033】

一方、本発明者らは、 1N 水酸化カリウム溶液でのエッチング速度が $0.1\mu\text{m}/\text{分}$ （片面）以上とアルカリエッチング性の優れたフィルムは、長期にわたる耐環境安定性が悪いという問題があることを見出した。その理由は明らかではないが、アルカリによるポリイミドフィルムのエッチングの溶解機構と、耐環境安定性試験における、特に高温高湿条件での試験後のフィルム劣化の機構が、共に加水分解によるものであるため、アルカリエッチング性に優れたフィルムは、耐環境安定性が悪く、アルカリエッチング特性と耐環境安定性は相反する特性であると推測される。

【0034】

そこで、本発明においては、アルカリエッチング性を低下させることなく、耐環境安定性を向上させるためには、ビフェニルテトラカルボン酸類およびピロメリット酸二無水物類を必須成分とすることが重要である。

【0035】

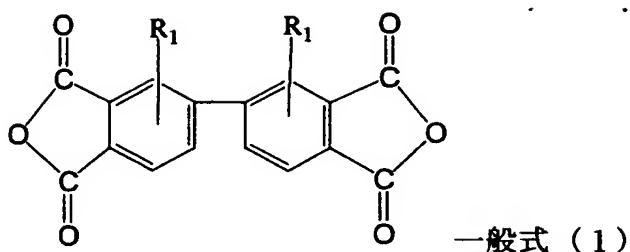
特にそのような耐環境安定性を向上させるために鋭意検討を行った結果、全酸二無水物成分中で、ビフェニルテトラカルボン酸類を $0.1\sim 50$ モル%、ピロメリット酸二無水物類を $30\sim 99.9$ モル%の割合で含む酸二無水物成分を共重合してなるフィルムが好ましい。

【0036】

ここでいうビフェニルテトラカルボン酸類とは、下記一般式（1）で表される2つの無水ジカルボン酸構造を含む構造を有している芳香族テトラカルボン酸化合物類であり、上記一般式（1）中の R_1 は、同一または異なって、 $\text{H}-$ 、 CH_3- 、 $\text{Cl}-$ 、 $\text{Br}-$ 、 $\text{F}-$ 、及び $\text{CH}_3\text{O}-$ からなる群より選択される何れかの1つの基であればよい。

【0037】

【化17】

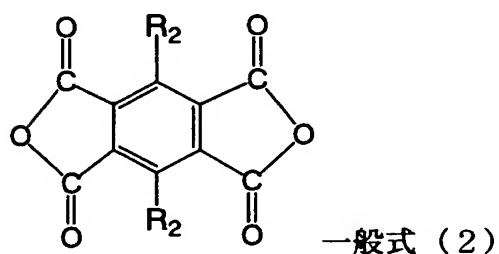


【0038】

ここでいうピロメリット酸二無水物類とは、下記一般式(2)で表される2つの無水ジカルボン酸構造を含む構造を有している芳香族テトラカルボン酸化合物類であり、

【0039】

【化18】



【0040】

上記一般式(2)中の R_2 は、同一又は異なって、 $H-$ 、 CH_3- 、 $Cl-$ 、 $Br-$ 、 $F-$ 、及び CH_3O- からなる群より選択される何れかの1つの基であればよい。

【0041】

ビフェニルテトラカルボン酸類として2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を好適に挙げることができ、特に、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を選ぶのが高耐熱性のフィルム体に成形するには好適である。

【0042】

また、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物類は0.1～50モル%で使用することがアルカリエッチング性及び金属との接着強度を共に兼ね備えるためには

好ましく、更に好ましくは、0.1～40モル%、特に好ましくは1～30モル%の割合で使用することが好ましい。ビフェニルテトラカルボン酸二無水物類の使用割合が前記の割合よりも少なくなると、得られる共重合ポリイミドフィルムの金属とポリイミドフィルムのピール強度が低下し、しかも、高温に暴露した後のピール強度保持率を意味するエージング保持率が低下する傾向にある。ビフェニルテトラカルボン酸二無水物類の使用割合が前記の割合よりも多くなると、アルカリエッチング速度が低下し、ポリイミドフィルムの吸湿膨張係数が大きくなる傾向にある。また、割合が多い場合には重合方法によっては線膨張係数が大きく、弾性率が低下し、高温耐熱性が低下し、熱可塑性のフィルムになる場合がある。

【0043】

ピロメリット酸類としては、原料の入手安定性からピロメリット酸二無水物を選ぶのが好ましい。また、ピロメリット酸二無水物類は、30～99.9モル%で使用することがフィルムのたい環境安定性及び金属との接着強度の点から好ましく、更に好ましくは40～80モル%、特に好ましくは30～70モル%の割合で用いることが好ましい。ピロメリット酸二無水物類が上記の割合よりも少なくなるとフィルムの耐環境安定性試験後の、フィルムの引き裂き伝播強度保持率が低下し、更に、フィルム表面の金属の接着強度が低下する傾向にあり、上記割合よりも多くなると吸湿膨張係数が大きくなる傾向にある。

【0044】

本発明に用いられるジアミン成分は、パラフェニレンジアミン類と、ジアミノジフェニルエーテル類を含有するジアミンである。

【0045】

ここでいう、芳香族ジアミン化合物類のうち、剛直な構造を有するパラフェニレンジアミン類としては、下記一般式(3)式で表される構造を有するジアミン化合物類であり、

【0046】

【化19】



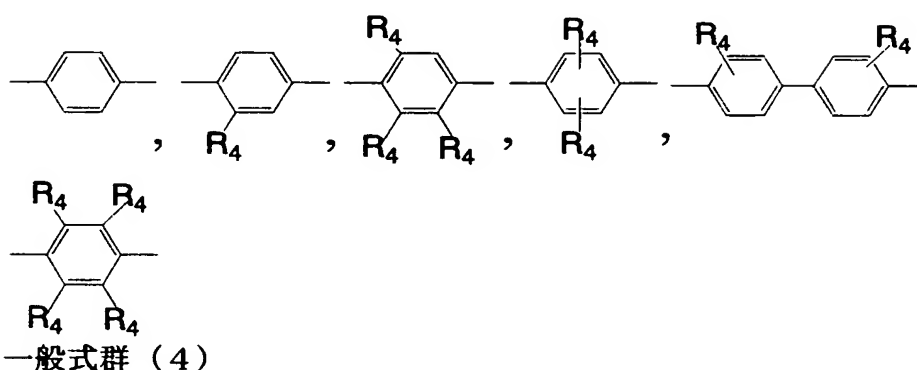
一般式 (3)

【0047】

式中の R_3 は、

【0048】

【化20】



【0049】

で表される2価の芳香族基からなる群から選択される基である。

式中の R_4 は同一または異なって H —、 CH_3 —、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SO}_4$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 、 Cl —、 Br —、 F —、及び CH_3O — からなる群より選択される何れかの1つの基である。また、一般式 (3) で表されるパラフェニレンジアミン類を1種類又は2種類以上を用いることができる。

【0050】

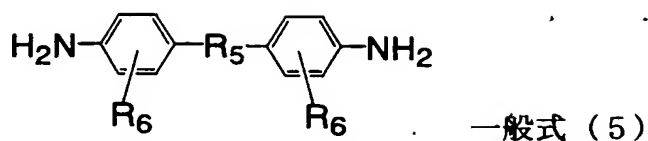
特にポリイミドフィルムを耐熱性に優れるフィルムに成形する為にはパラフェニレンジアミンを用いることが好ましい。

【0051】

芳香族ジアミン化合物類のうち、ジアミノジフェニルエーテル類は、下記一般式 (5) 式で表される構造を有するジアミン化合物類であり、

【0052】

【化 2 1】

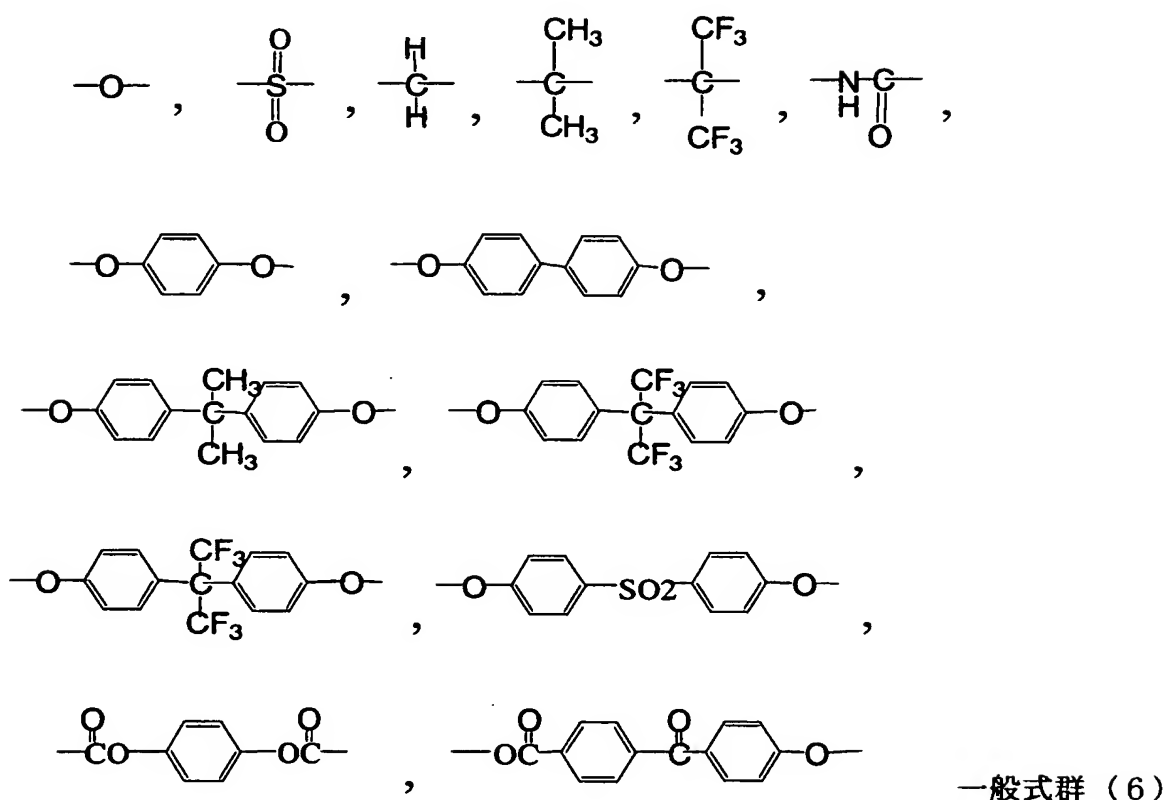


【0053】

式中の R₅は、

【0054】

【化 2 2】



【0055】

で表される 2 価の有機基からなる群から選択される基であり、式中の R₆は同一または異なって、H-、CH₃-、-OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、Cl-、Br-、F-、及び CH₃O- からなる群より選択される 1 つの基である。また、一般式 (5) で表されるジアミノジフェニルエーテル類を 1 種類又は 2 種類以上を用いることができる。

特に好ましくは 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを用いることが入手しや

すい点から好ましい。

【0056】

使用する芳香族ジアミン化合物類の割合としては、パラフェニレンジアミン類が、全芳香族ジアミン化合物類成分の15～85モル%であり、好ましくは25～75モル%であることが好ましく、ジアミノジフェニルエーテル類が、全芳香族ジアミン化合物類成分の15～85モル%であり、好ましくは25～75モル%であることが好ましい。

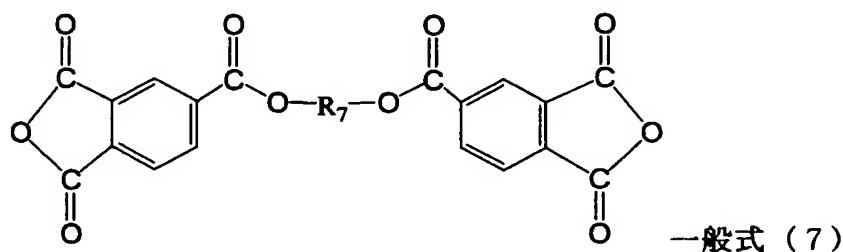
【0057】

使用する芳香族ジアミン化合物類の割合が上記割合にない場合には、弾性率、線膨張係数が大きく或いは小さくなる傾向にある。例えば、剛構造のジアミン量が上記範囲以下で柔構造のジアミン量が上記範囲以上の場合には、線膨張係数が大きくなり、弾性率が低下する傾向にある。さらに、柔構造のジアミン量が上記範囲以下で剛構造のジアミン量が上記範囲以上の場合には、ポリイミドフィルムがもろくなり、フィルムの耐環境試験後のフィルムの引裂き伝播強度が低下する傾向にある。

また、ビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）類を共重合させることにより、アルカリエッチング性が向上させることが可能である。また、これを共重合することによって、吸湿膨張係数を小さくすることもできる。ビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）類とは、下記一般式（7）で表される2つの無水ジカルボン酸構造を含む構造を有している芳香族テトラカルボン酸化合物類であり

【0058】

【化23】

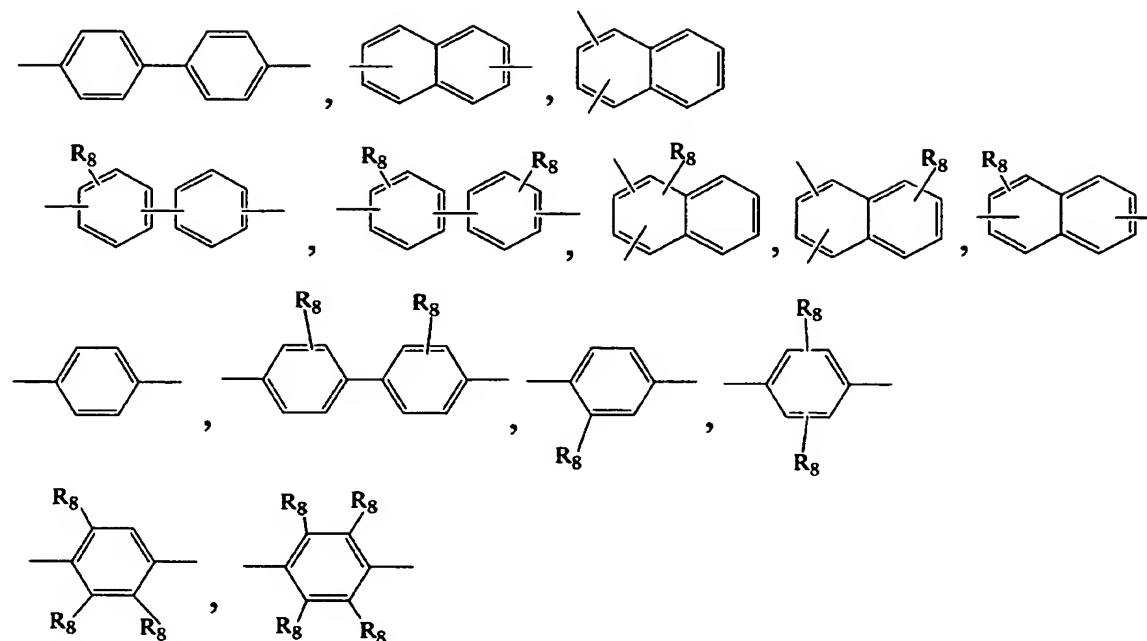


【0059】

式中の R_7 は、

【0060】

【化24】



一般式群 (8)

【0061】

で表される 2 価の有機基からなる群から選択される基であり、式中の R_8 は同一または異なって、 $-H$, $-OH$, $-CH_3$, $-CF_3$, $-SO_4$, $-COOH$, $-CO-NH_2$ からなる群より選択される 1 つの基であればよい。

【0062】

特に、ビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) 類として、p-フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p-ビフェニルビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p-メチルフェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p-(2,3-ジメチルフェニレン)ビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物)、4,4'-ビフェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物)、1,4-ナフタレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物)、2,6-ナフタレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) が好ましく用いられ、特に、p-フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) を選ぶのが原料の入手面から考えて好ましい。

【0063】

また、ビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）類を共重合させる場合は、10～50モル%、好ましくは20～40モル%の割合で使用することが吸湿膨張係数、フィルムの耐環境安定性、ピール強度の点から好ましい。ビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）類の使用割合が前記の割合よりも少なくなると、フィルムの吸湿膨張係数が大きくなる傾向にあり、ビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）類の使用割合が前記の割合よりも多くなると、耐環境安定性すなわちフィルムの引き裂き伝播抵抗の保持率が低下する、あるいは、金属とのピール強度が低下する傾向にある。

【0064】

本発明に好適なポリイミドフィルムの物性として、上記割合で重合したポリイミドフィルムのうちで、引っ張り弾性率が好ましくは500～800 kg/mm²、更に好ましくは、500～700 kg/mm²であることがフィルム体を例えばフレキシブル配線基板用途に用いる上で好ましい。線膨張係数は好ましくは1～25×10⁻⁶ cm/cm/℃、更に好ましくは5～20×10⁻⁶ cm/cm/℃の線膨張係数であることが好ましい。線膨張係数が上記値にあることで例えば、温度の高い状態でアルカリエッチングを行った場合に、アルカリエッチングマスクとのずれを防ぎ、しかも、アルカリエッチング時のエッチング液のもぐりこみを防ぐことができるので好ましい。吸湿膨張係数は、1～20 ppm/RH%であることが好ましく、更に好ましくは、2～15 ppm/RH%であることが好ましい。吸湿膨張係数を低下させることで吸湿による寸法変化が少なくなるので、例えばポリイミドフィルム上の金属配線とICやLSIとの接着の際の接着不良を防ぐことができるので好ましい。

次に、ポリイミドフィルムの作製方法について以下に記述する。

【0065】

ポリイミドは、有機溶媒中にて酸二無水物とジアミン類とをおおよそ等モル反応させポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を作成し、触媒及び脱水剤と混合した後、支持体上に流延塗布し、乾燥・加熱することで得られる。

以下に詳細を記述する。

【0066】

ポリアミド酸の重合に使用される有機溶媒としては、テトラメチル尿素、N，N-ジメチルエチルウレアのようなウレア類、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、テトラメチルスルフォンのようなスルホキシドあるいはスルホン類、N，N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N'-ジエチルア-N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチルラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミドのようなアミド類、またはホスホリルアミド類の非プロトン性溶媒、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化アルキル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、フェノール、クレゾールなどのフェノール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、p-クレゾールメチルエーテルなどのエーテル類が挙げられることができ、通常これらの溶媒を単独で用いるが必要に応じて2種以上を適宜組合わせて用いて良い。これらのうちDMF、DMAcなどのアミド類が好ましく使用される。

【0067】

本発明のポリアミド酸の製造方法について記載する。ポリアミド酸の製造方法は下記方法に特定されるものではなく、種々の方法を用いることが可能である。その一例を以下に示す。

【0068】

パラフェニレンジアミン類及びジアミノジフェニルエーテル類を溶解した有機溶媒中に、ビフェニルテトラカルボン酸類、ピロメリット酸二無水物類、および必要に応じてビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）類を含む酸無水物を作用してポリアミド酸溶液を重合する。反応温度を制御するために、温度調製装置を備えた反応装置内で重合反応を行うことが好ましい。

【0069】

生成する有機溶媒中のポリアミド酸の重量%は、有機溶媒中にポリアミド酸が5～40wt%、好ましくは10～30wt%、更に好ましくは、13～25wt%溶解されているのが取り扱い面から好ましい。尚、ポリアミド酸の平均分子量は、GPCのPEG（ポリエチレングリコール）換算で10000以上である方がフィルム物性上好ましい。

【0070】

また、上記ポリアミド酸溶液の粘度は、23℃に保温された水浴中で1時間保温し、その時の粘度をB型粘度計で、ローターはNo. 7を回転数は4rpmで測定を行いその粘度が50Pa・s以上1000Pa・s以下であることが好ましく、さらに好ましくは100Pa・s以上500Pa・s以下、最も好ましくは200Pa・s以上400Pa・s以下であることがフィルム成形体を作製する際に取扱う上で最も好ましい。

【0071】

このポリアミド酸の製造には1つの反応装置で1段階で重合反応を行い、ポリアミド酸溶液を生成することがポリアミド酸溶液の粘度を安定化できる点から好ましく、1段階で重合反応を行うためには、重合反応におけるモノマー成分からの不溶解原料や混入異物を取り除く為に、反応容器に添加直前にモノマーを有機溶媒中に溶解してフィルター等にて混入異物を取り除く工程設けてフィルム中の異物・欠陥を減少させる。上記フィルターの目開きは、取得フィルム厚みの1/2以下、好ましくは1/5以下、更に好ましくは1/10以下が良い。なぜなら、不溶解原料や混入異物に起因する欠陥がポリイミドフィルム表面に存在するとポリイミドフィルム上への金属層形成工程においてフィルムと金属層の密着性が低下するからである。

【0072】

さらに、他の方法として、重合反応を2段階で行う方法もある。この方法では1段階目にプレポリマーと呼ばれる低粘度のポリアミド酸を重合しその後、酸二無水物の粉体、もしくは、有機溶媒に酸二無水物を溶解させた有機溶媒を添加しつつ高粘度のポリアミド酸を得る方法がある。この1段階目から2段階目に移行する際にフィルター等にてプレポリマー中の不溶解原料や混入異物を取り除く工程設けてフィルム中の異物・欠陥を減少させる。上記フィルターの目開きは、取得フィルム厚みの1/2以下、好ましくは1/5以下、更に好ましくは1/10以下が良い。なぜなら、不溶解原料や混入異物に起因する欠陥がポリイミドフィルム表面に存在するとポリイミドフィルム上への金属層形成工程においてフィルムと金属層の密着性が低下するからである。

【0073】

このポリアミド酸溶液から本発明のポリイミドフィルムを得るためには、熱的に脱水閉環する熱的方法、脱水剤を用いる化学的方法の何れでも良いが、化学的方法によると生成するポリイミドフィルムの伸び率や引張強度等の機械的特性が優れるので好ましい。また、化学的方法による方が、短時間でイミド化する事ができる等の利点がある。尚、熱的方法と化学的方法を併用することもできる。

【0074】

ポリアミド酸の有機溶媒溶液からポリイミドフィルムを製造する代表的な方法としては、上記ポリアミド酸の有機溶媒溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒を加えた混合溶液をスリット付き口金からドラム又はエンドレスベルト等の支持体上に流延塗布してフィルムに成形し、支持体上で200度以下1～20分間で加熱乾燥することにより自己支持性を有するゲルフィルムとした後、支持体よりフィルムを引き剥がす。次いで、フィルムの両端部を固定する。その後100度～600度まで徐々にもしくは段階的に加熱することによりイミド化を進行させ、徐冷後、端部の固定を取り外しポリイミドフィルムを得る化学的閉環法。及び脱水剤と触媒を含有しないポリアミド酸の有機溶媒溶液をスリット付き口金からドラム又はエンドレスベルト等の支持体上に流延塗布してフィルムに成形し、支持体上で200度以下1～20分間で加熱乾燥することにより自己支持性を有するゲルフィルムとした後、支持体よりフィルムを引き剥がす。次いで、フィルムの両端部を固定する。その後100度～600度まで徐々にもしくは段階的に加熱することによりイミド化を進行させ、徐冷後端部の固定を取り外しポリイミドフィルムを得る熱的閉環法がある。

【0075】

化学的閉環法に用いられる脱水剤としては、無水酢酸などの脂肪族酸無水物や芳香族酸無水物などが挙げられる。触媒としては、例えばトリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリンなどの芳香族第3級アミン類、ピリジン、イソキノリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、3,5-ルチジンなどの複素環式第3級アミン類などが挙げられる。

【0076】

脱水剤及び触媒をポリアミド酸有機溶媒溶液と混合する前にフィルター等にて不溶解原料や混入異物を取り除く工程設けでフィルム中の異物・欠陥を減少させる。上記フィルターの目開きは、取得フィルム厚みの $1/2$ 以下、好ましくは $1/5$ 以下、更に好ましくは $1/10$ 以下が良い。なぜなら、不溶解原料や混入異物に起因する欠陥がポリイミドフィルム表面に存在すると金属層形成工程においてフィルムと金属層の密着性が低下するからである。

【0077】

ポリアミド酸に対する脱水剤及び触媒の添加量は、ポリアミド酸を構成する化学構造式に依存するが、脱水剤モル数／ポリアミド酸中アミド基モル数＝ $10 \sim 0.01$ が好ましく、触媒／ポリアミド酸中アミド基モル数＝ $10 \sim 0.01$ が好ましい。更に好ましくは、脱水剤モル数／ポリアミド酸中アミド基モル数＝ $5 \sim 0.5$ が好ましく、触媒／ポリアミド酸中アミド基モル数＝ $5 \sim 0.5$ が好ましい。なお、この場合には、アセチルアセトン等の反応遅延剤を併用しても良い。

また、このポリアミド酸有機溶媒溶液には必要に応じて酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、或いは、無機のフィラー類、金属微粉末類、或いは各種の強化剤を添加してもよい。

【0078】

本発明を用いることにより耐環境試験後の引き裂き伝播強度の保持率が良好で、アルカリエッチング速度が速いポリイミドフィルムの製造が可能となる。以下、本発明で得られるポリイミドフィルムの物性評価方法の詳細について説明する。

【0079】

一般に、ポリイミドフィルムをフレキシブルプリント基板用途、TAB用テープ基板あるいは高密度記録媒体用ベースフィルム等に用いる場合には、耐熱性、適度な弾性率、屈曲性、適度な線膨張係数、適度な吸湿膨張係数、適度な吸水率、適度な引裂き伝播抵抗、適度な伸び率を有することが好ましい。特に、耐環境試験（耐環境試験：温度 150 度、湿度 100% 、 4 気圧、 48 時間暴露）処理を行った後の引裂き伝播抵抗値の保持率の測定を行うことで環境に対して安定な

ポリイミドフィルムで有るかを判断することができる。この検査を行った後の保持率を耐環境試験後の保持率と称する。フレキシブルプリント基板用途、TAB用テープ基板あるいは高密度記録媒体用ベースフィルム、更には航空機、自動車用途に好適な、ポリイミドフィルムの耐環境安定性試験後の保持率は、50～100%、好ましくは70～100%である。

耐環境試験後の保持率は次式：

【0080】

【数1】

$$\text{耐環境試験後の保持率} = \frac{\text{耐環境試験後の引裂き伝播抵抗値}}{\text{耐環境試験前の引裂き伝播抵抗値}} \times 100$$

【0081】

で表される。

【0082】

一方、アルカリエッチング速度の判定を行う方法として、1N水酸化カリウムエッチング溶液（容量で80：20のエタノール：水の溶液中に水酸化カリウムを溶解して調製し使用する）を用いてポリイミドフィルムのエッチングを行うことでフィルムのアルカリエッチング特性を確認することができる。アルカリエッチングによりフィルムに例えばスルーホールを形成する工程や、レーザー加工後のデスマヤ工程には、アルカリエッチング速度が0.1 $\mu\text{m}/\text{分}$ （片面）以上である事が好ましい。

【0083】

アルカリエッチング速度は次式：

【0084】

【数2】

$$\text{アルカリエッチング速度} = \frac{(\text{初期フィルム厚み} - \text{エッチング後のフィルム厚み})}{2} \div (\text{浸漬時間})$$

【0085】

で算出される。

【0086】

尚、エッチング速度はフィルムの片面のエッチング速度を示すので、エッチング速度の単位として、 $\mu\text{m}/\text{分}$ （片面）を用いている。

【0087】

更に、ポリイミドフィルムをフレキシブルプリント基板用途、TAB用テープ基板あるいは高密度記録媒体用ベースフィルム等に用いる場合には、接着剤を介して金属箔と貼り合わせても良いが、金属を直接に形成することもできる。

【0088】

特に、金属を直接に積層したフレキシブル配線基板用途に好適な金属積層板とポリイミドフィルムの接着強度は、スパッタリング装置（（株）昭和真空 NSP-6）を用いて下地となる金属を積層した金属積層板に硫酸電気銅メッキにより、接着剤を用いることなくポリイミドフィルム表面に金属層を積層して金属積層板を作製し、この金属積層板に形成した1mmの金属配線パターンを90度に剥離するピール強度で初期ピール強度を評価することでフレキシブル配線基板用途に適したポリイミドフィルムであるかを判断することができる、更には、1mmの配線基板を150℃で60時間加熱した後のピール強度の保持率を調べることで加熱環境に対して安定なポリイミドフィルムで有るかを判断することができる。

【0089】

上記ピール強度の評価を行った場合に、初期のピール強度として、5N/cm以上、好ましくは6N/cm以上、さらに好ましくは7N/cm以上であることがフレキシブル配線基板用途に用いる際に好ましい。金属積層板の金属のピール強度が上記強度を満たさない場合には、屈曲性部位に金属配線を用いたりすることで剥離を生じるので金属配線用途に用いるには好ましくない。

【0090】

更には、下記式に従って測定したエージング処理後の保持率として20%以上の保持率、好ましくは30%以上の保持率を保持していることがフレキシブル配線基板用途に用いるには好ましい。エージング処理後の保持率が上記値よりも低い場合には金属配線形成後にIC、LSIの実装を行うと、加熱により配線回路

が剥離し、IC、LSIの実装が行えない、更には、金属配線の短絡によるIC、LSIの故障の原因にもなるので好ましくない。

【0091】

エージング処理後の保持率は次式：

【0092】

【数3】

$$\text{エージング処理後の保持率} = \frac{\text{エージング処理後のピール強度}}{\text{エージング処理前のピール強度}} \times 100$$

【0093】

で表される。

【0094】

【実施例】 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0095】

【実施例1】 本実施例では、反応容器としてステンレス製セパラブルフラスコを備え、該セパラブルフラスコ内の攪拌装置として2枚のパドル翼を備え、冷却装置として20.9 kJ/minの冷却能力を持つ装置を備えた反応装置を用いてポリアミド酸を製造した。重合反応中は、水分の混入を防ぐ為に、シリカゲル中を通過させて脱水を行った窒素ガスを0.05 L/minで流して重合反応を行った。

上記セパラブルフラスコに、重合用溶媒としてN，N-ジメチルフォルムアミド（DMF）528.5 gを仕込み、これに、4，4-ジアミノジフェニルエーテル（ODA）27.5 g（0.138モル）と、パラフェニレンジアミン（p-PDA）13.5 g（0.125モル）とを加え溶解させた後、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）（TMHQ）40.0 g（0.087モル）、3，3'，4，4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）3.7 g（0.013モル）、およびピロメリット酸二無水物（PMDA）32.5 g（0.149モル）の混合物を攪拌しながら20℃で共重合させた。

次に、PMDA 3.1 g (0.014 モル) を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度 (この場合、200 Pa・s 以上 400 Pa・s 以下) となるように PMDA の添加量を調整して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液におけるポリアミド酸の含有量は、全反応液に対して 18.5 重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを 1 時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

ポリアミド酸溶液の粘度は、23℃に保温された水浴中で 1 時間保温し、その時の粘度を B 型粘度計で、ローターは No. 7 を回転数は 4 rpm で測定を行いその粘度が 250 Pa・s であった。

【0096】

(ポリイミドフィルムの製造)

得られた重合ワニスを無水酢酸 (AA) 及びイソキノリン (IQ) と混合し、混合液をアルミ板上に流延塗布して、100℃にて 5 分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をアルミ板より剥がし、その塗膜を支持枠に固定して、その後 100℃にて 2 分間、350℃にて 20 秒間、450℃にて 20 秒間、更に 500℃で 20 秒間加熱し、脱水閉環乾燥して、25 μm のポリイミドフィルムを得た。このフィルムの特性の評価を行い表 1 にその結果を記載した。尚、ポリイミドフィルムの各物性値評価方法は以下の方法で評価した。

【0097】

(評価方法)

〔線膨張係数〕

セイコー電子製 TMA 装置 (品番 120C) を用いて、窒素気流下、昇温速度 10℃/分で 100℃～200℃の時の値を測定した。

〔弾性率〕

島津製作所製引張り試験機 (オートグラフ S-100-C) を使用し、ASTM-D882 に準じて測定した。

〔吸湿膨張係数〕

ポリイミドフィルムがたるまない様に最低限の加重をかけた状態 (5 mm×20

mmのサンプルに対して、約3 g)で、湿度30RH%に調湿し完全に飽和するまで吸湿させて寸法を計測し、その後湿度を80RH%に調湿し同様に飽和吸湿させた後寸法を測定し、両者の結果から相对湿度差1%あたりの寸法変化率を求める。

(引裂き伝播抵抗) ASTM D1938に準拠して測定を行った。

(引き裂き伝播抵抗の耐環境試験処理) 温度150℃、湿度100%Rh、4気圧の環境試験機にて48時間耐環境試験を行い、処理後のフィルムの引裂き伝播抵抗値(X)の測定を行った。保持率(P)は耐環境試験前の引裂き伝播抵抗値(Y)を測定し、以下の式より算出される。

$$\text{保持率 (P)} = X / Y \times 100$$

(金属積層板のピール強度測定)

このポリイミドフィルムの片面に前処理として、アルゴンイオンによるプラズマ処理を行い表面の不要な有機物等の除去を行った後にスパッタリング装置((株)昭和真空 NSP-6)を用いて厚み、50オングストロームのニッケルを積層し、更に、銅を2000オングストロームニッケル上に積層した金属積層板を作成する。更に、硫酸電気銅メッキ(陰極電流密度2A/dm²、メッキ厚み20μm)により、接着剤を用いることなくポリイミドフィルム表面に金属層を積層して金属積層板を作製した。この金属積層フィルム上の金属のピール強度をJIS C-6481に従って1mmの金属パターンを作製し、その金属パターンを90度に剥離させることでピール強度の評価を行った。このときのピール強度をPX N/cmとする。

尚、金属のエイジング処理後のピール強度を以下の方法で測定を行った。

エイジング処理後のピール強度：金属積層板を150℃で60時間放置した後の金属とポリイミドフィルムのピール強度をJIS C-6481に従って金属パターン1mmを90度ピールで評価した。このときのピール強度をPZ N/cmとする。

エイジング処理後の保持率は次式：

$$\text{エイジング処理後の保持率} = PZ / PX \times 100$$

で表される。

(アルカリエッチング速度の測定)

エッチング液として、容量で 80 : 20 のエタノール : 水の溶液中に水酸化カリウムを溶解して 1 N 水酸化カリウムエッチング溶液を調製し使用する。初期のフィルム厚みを 5 点測定し、その平均値を $X \mu\text{m}$ とする。厚みを測定したポリイミドフィルムを前記エッチング溶液を 36℃ に加熱してその溶液に 5 分間浸漬した。フィルムは両面がエッチングされるように浸漬し、浸漬時にはフィルムを上下に 30 回 / 分の割合で揺らして溶液内部でのフィルムの攪拌を行った。続いてエッチングされたフィルムサンプルを蒸留水中で洗浄し、50℃ に過熱したオープン中で 15 分間乾燥する。乾燥した後、初期のフィルム厚みを測定した部位と同じ部位のフィルム厚みを測定し、その平均値を $Y \mu\text{m}$ とする。

エッチング速度は次式：

$$\text{エッチング速度} = (X - Y) \div 2 \div 5$$

で算出される。

尚、エッチング速度はフィルムの片面のエッチング速度を示すので、エッチング速度の単位として、 $\mu\text{m} / \text{分}$ (片面) を用いている。

【0098】

【実施例 2 ～ 10】

前記実施例 1 と同様の手順で、芳香族ジアミン成分および芳香族テトラカルボン酸成分を表 1 ～ 3 に示す割合でそれぞれポリアミド酸溶液を得た後、実施例 1 と同じ操作で得られたポリイミドフィルムの各物性評価および金属積層板のピール評価を行い、表 1 ～ 3 にその結果を示した。

【0099】

【比較例 1】

セパラブルフラスコに、重合用溶媒として N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 337.5 g を仕込み、これに、ODA 36.7 g (0.183 モル) を加え、20℃ で攪拌することで、ODA を DMF に完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、36.0 g (0.165 モル) の PMDA を徐々に添加・攪拌して、PMDA をジアミン溶液中に十分に分散させた。分散状態にある PM

DAが重合用溶媒DMF中に完全溶解するまで攪拌溶解を行った。完全溶解後、攪拌装置で40分攪拌した。

さらに、所望の粘度（この場合、 $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $400\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下）となるようにPMDA 3.9 g（0.018モル）を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液中のポリアミド酸の濃度は、全反応液に対して18.5重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを1時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

ポリアミド酸溶液の粘度は、 23°C に保温された水浴中で1時間保温し、その時の粘度をB型粘度計で、ローターはNo. 7を回転数は4 rpmで測定を行いその粘度が $240\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

【0100】

（ポリイミドフィルムの製造）

得られた重合ワニスを無水酢酸（AA）及びイソキノリン（IQ）と混合し、混合液をアルミ板上に流延塗布して、 100°C にて5分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をアルミ板より剥がし、その塗膜を支持枠に固定して、その後 100°C にて2分間、 350°C にて20秒間、 450°C にて20秒間、更に 500°C で20秒間加熱し、脱水閉環乾燥して、 $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを得た。このフィルムの特性の評価を行い表4にその結果を記載した。尚、ポリイミドフィルムの各物性値評価は実施例1記載の方法で評価した。比較例1記載のポリイミドフィルムは吸湿膨張係数が大きく問題があり、しかも、弾性率が小さく、線膨張係数が大きく問題がある。

【0101】

【比較例2】

セパラブルフラスコに、重合用溶媒としてDMF 319.4 gを仕込み、これに、ODA 27.5 g（0.137モル）、p-PDA 5.0 g（0.046モル）を加え、 20°C で攪拌することで、ODA、p-PDAをDMFに完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、35.0 g（0.160モル）のPMDAを徐々に添加・

攪拌して、PMDAをジアミン溶液中に十分に分散させた。分散状態にあるPMDAが重合用溶媒DMF中に完全溶解するまで攪拌溶解を行った。完全溶解後、攪拌装置で40分攪拌した。

さらに、所望の粘度（この場合、200 Pa・s以上400 Pa・s以下）となるようにPMDA 5.0 g（0.023モル）を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液中のポリアミド酸の濃度は、全反応液に対して18.5重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを1時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

ポリアミド酸溶液の粘度は、23℃に保温された水浴中で1時間保温し、その時の粘度をB型粘度計で、ローターはNo. 7を回転数は4 rpmで測定を行いその粘度が240 Pa・sであった。

【0102】

（ポリイミドフィルムの製造）

得られた重合ワニスを無水酢酸（AA）及びイソキノリン（IQ）と混合し、混合液をアルミ板上に流延塗布して、100℃にて5分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をアルミ板より剥がし、その塗膜を支持枠に固定して、その後100℃にて2分間、350℃にて20秒間、450℃にて20秒間、更に500℃で20秒間加熱し、脱水閉環乾燥して、25 μmのポリイミドフィルムを得た。このフィルムの特性の評価を行い表4にその結果を記載した。尚、ポリイミドフィルムの各物性値評価は実施例1記載の方法で評価した。比較例2記載のポリイミドフィルムは弾性率が低く、しかも、フィルムの耐環境試験安定性が低く問題がある。

【0103】

【比較例3】

セパラブルフラスコに、重合用溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）378.9 gを仕込み、これに、ODA 17.5 g（0.087モル）と、p-PDA 9.4 g（0.087モル）とを加え、20℃で攪拌することで、ODA及びp-PDAをDMFに完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。上記ジアミン溶液に、TMHQを40.0 g（0.087モル）を徐々に添加・

攪拌して、TMHQをジアミン溶液中に十分に分散させた。分散状態にあるTMHQが重合用溶媒DMF中に完全溶解するまで攪拌溶解を行った。

次いで、PMDA 17.1 g (0.078モル)を添加し。完全溶解後、攪拌装置で40分攪拌した。

さらに、所望の粘度(この場合、200 Pa・s以上400 Pa・s以下)となるようにPMDA 2.0 g (0.009モル)を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液中のポリアミド酸の濃度は、全反応液に対して18.5重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを1時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

ポリアミド酸溶液の粘度は、23℃に保温された水浴中で1時間保温し、その時の粘度をB型粘度計で、ローターはNo. 7を回転数は4 rpmで測定を行いその粘度が250 Pa・sであった。

【0104】

(ポリイミドフィルムの製造)

得られた重合ワニスを無水酢酸(AA)及びイソキノリン(IQ)と混合し、混合液をアルミ板上に流延塗布して、100℃にて5分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をアルミ板より剥がし、その塗膜を支持枠に固定して、その後100℃にて2分間、350℃にて20秒間、450℃にて20秒間、更に500℃で20秒間加熱し、脱水閉環乾燥して、25 μmのポリイミドフィルムを得た。このフィルムの特性の評価を行い表4にその結果を記載した。尚、ポリイミドフィルムの各物性値評価は実施例1記載の方法で評価した。

比較例3記載のポリイミドフィルムは、フィルムの耐環境試験耐性が小さく、しかも、接着強度の耐環境保持率、エージング後の保持率が低く、金属積層板用途に用いるには問題がある。

【0105】

【比較例4】

セパラブルフラスコに、重合用溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 361.5 gを仕込み、これに、p-PDA 22.1 g (0.204モル)を

加え、20℃で攪拌することで、p-PDAをNMPに完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、BPDAを57.0g(0.194モル)を徐々に添加・攪拌して完全溶解するまで攪拌溶解を行った。

さらに、所望の粘度(この場合、200Pa・s以上400Pa・s以下)となるように酸二無水物の添加量を調整する為に、BPDA粉末を3.0g(0.010モル)を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液中のポリアミド酸の濃度は、全反応液に対して18.5重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを1時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

ポリアミド酸溶液の粘度は、23℃に保温された水浴中で1時間保温し、その時の粘度をB型粘度計で、ローターはNo. 7を回転数は4rpmで測定を行いその粘度が250Pa・sであった。

【0106】

(ポリイミドフィルムの製造)

得られた重合ワニスを無水酢酸(AA)及びイソキノリン(IQ)と混合し、混合液をアルミ板上に流延塗布して、100℃にて5分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をアルミ板より剥がし、その塗膜を支持枠に固定して、その後100℃にて2分間、350℃にて20秒間、450℃にて20秒間、更に500℃で20秒間加熱し、脱水閉環乾燥して、25μmのポリイミドフィルムを得た。このフィルムの特性の評価を行い表4にその結果を記載した。尚、ポリイミドフィルムの各物性値評価は実施例1記載の方法で評価した。

比較例4で得られるフィルムは初期の接着強度が低く金属積層板の基材として用いるには問題がある。さらに、エッチング速度が低く、アルカリエッチング処理を行うには好ましくない。

【0107】

【比較例5】

セパラブルフラスコに、重合用溶媒としてDMF 770.1gを仕込み、これに

、p-PDA 29.4 g (0.272 モル)、ODA 36.3 g (0.181 モル) とを加え、20℃で攪拌することで、p-PDA、ODA を DMF に完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、BPDA を 40.0 g (0.136 モル) を徐々に添加・攪拌して完全溶解するまで攪拌溶解を行った。

次いで、PMDA 64.3 g (0.295 モル) を添加し。完全溶解後、攪拌装置で 40 分攪拌した。

さらに、所望の粘度（この場合、200 Pa・s 以上 400 Pa・s 以下）となるように PMDA 4.8 g (0.022 モル) を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液中のポリアミド酸の濃度は、全反応液に対して 18.5 重量% となっている。

ポリアミド酸溶液の粘度は、23℃に保温された水浴中で 1 時間保温し、その時の粘度を B 型粘度計で、ローターは No. 7 を回転数は 4 rpm で測定を行いその粘度が 250 Pa・s であった。

【0108】

(ポリアミドフィルムの製造)

得られた重合ワニスを無水酢酸 (AA) 及びイソキノリン (IQ) と混合し、混合液をアルミ板上に流延塗布して、100℃にて 5 分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をアルミ板より剥がし、その塗膜を支持枠に固定して、その後 100℃にて 2 分間、350℃にて 20 秒間、450℃にて 20 秒間、更に 500℃で 20 秒間加熱し、脱水閉環乾燥して、25 μm のポリアミドフィルムを得た。このフィルムの特性の評価を行い表 5 にその結果を記載した。尚、ポリアミドフィルムの各物性値評価は実施例 1 記載の方法で評価した。比較例 5 はアルカリエッチングを行った際に、エッチング速度が遅く問題があることが判った。

以上の比較例より、TMHQ、BPDA、PMDA、ODA 及び PDA を本発明の添加比率で添加しないと、種々の特性を備えたフィルムを作製することが困難であることが明らかになった。

【0109】

【表 1】

水準	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
添加割合 (モル%比)	ODA 52.5 PDA 47.5 TMHQ 33.0 BPDA 5.0 PMDA 62.0	ODA 47.5 PDA 52.5 TMHQ 33.0 BPDA 5.0 PMDA 62.0	ODA 42.9 PDA 57.1 TMHQ 30.0 BPDA 14.2 PMDA 55.8	ODA 57.1 PDA 42.9 TMHQ 30.0 BPDA 14.2 PMDA 55.8
弾性率 (kg/mm ²)	580	616	648	577
線膨張係数 ($\times 10^{-6}$ cm/cm/°C)	14	13	13	19
吸湿膨張係数 (ppm/%RH)	6.0	6.4	6.3	8.7
フィルムの耐 環境試験後の 保持率 (%)	80	79	92	96
初期ピール強 度 (N/cm)	7.4	7.0	7.5	7.0
エージング後 ピール保持率 (%)	35	35	64	37
アルカリエッ チング速度 (μ m/片面 /分)	0.22	0.16	0.13	0.12

【0110】

【表 2】

水準	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
添加割合 (モ ル%比)	ODA 42.8 PDA 57.2 TMHQ 30.0 BPDA 14.2 PMDA 55.8	ODA 52.8 PDA 47.2 TMHQ 30.0 BPDA 14.2 PMDA 55.8	ODA 38.4 PDA 61.6 TMHQ 26.9 BPDA 23.1 PMDA 50.0	ODA 50 PDA 50 TMHQ 33.0 BPDA 5.0 PMDA 62.0
弾性率 (kg/mm ²)	649	588	655	590
線膨張係数 ($\times 10^{-6}$ c m/cm/°C)	11	17	15	15
吸湿膨張係数 (ppm/%RH)	6.4	7.0	6.1	5.9
フィルムの耐 環境試験後の 保持率 (%)	82	87	60	73
初期ピール強 度 (N/cm)	7.6	7.1	7.1	7.8
エージング後 ピール保持率 (%)	49	47	30	42
アルカリエッ チング速度 (μ m/片面/分)	0.15	0.14	0.11	0.2

【0111】

【表 3】

水準	実施例 9	実施例 10	実施例 11
添加割合 (モ ル%比)	ODA 50.0 PDA 50.0 TMHQ 29.0 BPDA 17.0 PMDA 54.0	ODA 41.7 PDA 58.3 TMHQ 29.2 BPDA 16.6 PMDA 54.2	ODA 58.3 PDA 41.7 TMHQ 29.2 BPDA 16.6 PMDA 54.2
弾性率 (kg/mm ²)	560	635	590
線膨張係数 ($\times 10^{-6}$ c m/cm/°C)	20	12	17
吸湿膨張係数 (ppm/%RH)	6.3	5.8	7.1
フィルムの耐 環境試験後の 保持率 (%)	92	85	89
初期ピール強 度 (N/cm)	8.2	7.3	7.1
エージング後 ピール保持率 (%)	62	62	49
アルカリエッ チング速度 (μ m/片面/分)	0.17	0.31	0.25

【0112】

【表 4】

水準	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
添加割合 (モル比)	ODA 50.0 PMDA 50.0	ODA 75.0 PDA 25.0 PMDA 100	ODA 50.0 PDA 50.0 TMHQ 50.0 PMDA 50.0	PDA 50.0 BPDA 50.0
弾性率 (kg/mm ²)	320	450	610	890
線膨張係数 ($\times 10^{-6}$ cm/cm/°C)	31	16	14	12
吸湿膨張係数 (ppm/%RH)	17	14	7	9
フィルムの耐 環境試験後の 保持率 (%)	40	10	30	80
初期ピール強 度 (N/cm)	10.2	9	7.1	5
エージング後 ピール保持率 (%)	51	44	6	65
アルカリエッ チング速度 (μ m/片面/分)	0.71	-0.63	0.20	0.01

【0113】

【表 5】

水準	比較例 5
添加割合 (モル比)	ODA 40.0 PDA 60.0 BPDA 30.0 PMDA 70.0
弾性率 (kg/mm ²)	590
線膨張係数 ($\times 10^{-6}$ cm/cm/°C)	14.5
吸湿膨張係数 (ppm/%RH)	16
フィルムの耐環境試験後の保持率 (%)	85
初期ピール強度 (N/cm)	9.4
エージング後ピール保持率 (%)	59
アルカリエッチング速度 (μ m/片面/分)	0.03

【0114】

【発明の効果】本発明によれば、アルカリエッチング速度の早いポリイミドフィルムであるにもかかわらず、フィルムそのものに十分な耐環境安定性があるフィルムが得られ、さらに、直接金属を形成した場合のピール強度が高く、エージング処理試験後のピール強度の保持率が高いポリイミドフィルムが得られるので、金属積層板に好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルカリエッチング速度の早いポリイミドフィルムであるにもかかわらず、フィルムそのものに十分な耐環境安定性があるフィルムを提供すること、さらに、エージング処理試験後のピール強度の保持率が高いポリイミドフィルム、それを用いた金属積層板を提供することも目的とする。

【解決手段】 ビフェニルテトラカルボン酸類およびピロメリット酸二無水物類を必須成分とする酸二無水物成分と、ジアミン成分を共重合してなるポリイミドフィルムであって、1 N水酸化カリウム溶液でのエッチング速度が $0.1 \mu\text{m}/\text{分}$ （片面）以上であるポリイミドフィルムによって上記課題を解決しうる。

出願人履歷情報

$$[0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 9 \ 4 \ 1]$$

1990年 8月27日

新規登録

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

鐘淵化学工業株式会社

2003年 4月 7日

名称变更

住所変更

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

鐘淵化学工業株式会社

2003年 4月 7日

名称変更

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

鐘淵化学工業株式会社